

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-335646

(P2001-335646A)

(43) 公開日 平成13年12月4日 (2001. 12. 4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z 4 F 0 7 1
	C E R		C E R 4 J 0 0 2
C 0 8 G 65/48		C 0 8 G 65/48	4 J 0 0 5
C 0 8 K 5/521		C 0 8 K 5/521	
C 0 8 L 25/00		C 0 8 L 25/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-160523(P2000-160523)

(22) 出願日 平成12年5月30日 (2000. 5. 30)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 古河 弘昭

千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 前田 睦

千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 官能化ポリフェニレンエーテル樹脂シートおよびフィルム

(57) 【要約】

【課題】 官能化ポリフェニレンエーテル樹脂を用いて得られるシートおよびフィルムに関して、塗装密着性等の十分な官能性を有し、かつ異物数を低減することにより表面外観を向上させ、さらに耐熱性・機械物性のバランスが良く、産業界の要求に十分応える官能化ポリフェニレンエーテル樹脂シートおよびフィルムを提供する。

【解決手段】 (A) ポリフェニレンエーテル100重量部と、(B) 共役非芳香族ジエン化合物、1個のジエノフィル基を有するジエノフィル化合物、又は、これらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤0.01~10.0重量部とを添加した混合物を室温以上で且つ、(A) ポリフェニレンエーテルの融点以下の反応温度で反応し、得られる(C) 官能化ポリフェニレンエーテル樹脂よりなるシートおよびフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル100重量部と、(B) 共役非芳香族ジエン化合物、1個のジェノフィル基を有するジェノフィル化合物、又は、これらのジエン又はジェノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤0.01~10.0重量部とを添加した混合物を室温以上で且つ(A)ポリフェニレンエーテルの融点以下の反応温度で反応し、得られる(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂よりなるシートおよびフィルム。

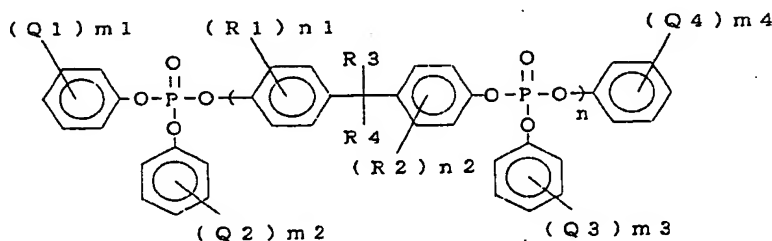
【請求項2】 請求項1に記載の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂0.1~99.9重量%および

(A) ポリフェニレンエーテル0.1~99.9重量%よりなるシートおよびフィルム。

【請求項3】 請求項1に記載の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂0.1~99.9重量%、(A)ポリフェニレンエーテル0~99.8重量%および(D)ポリスチレン系樹脂0.1~99.9重量%よりなるシートおよびフィルム。

【請求項4】 請求項1に記載の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂0.1~99.9重量%、(A)ポリフェニレンエーテル0~99.8重量%、(D)ポリ\*

(式1)



(ここで、Q1、Q2、Q3、Q4は、独立に炭素数1から6のアルキル基を表す。R1、R2はメチル基を、R3、R4は独立にメチル基または水素を表す。nは1以上の整数を表す。n1、n2は独立に0から2の整数を表す。m1、m2、m3、m4は、独立に0から3の整数を示す。)

【請求項7】 (A) ポリフェニレンエーテルが、溶液より沈殿して得られるパウダー状のもので、融点が240℃~260℃のポリフェニレンエーテルであることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のシートおよびフィルム。

【請求項8】 厚み0.1~0.5mmのフィルムに成形し、異物数を測定した際に、当該フィルム0.25平方メートル中の異物数が20個以下であることを特徴とする、請求項1~7のいずれかに記載のシートおよびフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

\*スチレン系樹脂0~99.8重量%および(E)ポリアミド樹脂0.1~99.9重量%よりなるシートおよびフィルム。

【請求項5】 請求項1に記載の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂0.1~99.9重量%、(A)ポリフェニレンエーテル0~99.8重量%、(D)ポリスチレン系樹脂0~99.8重量%、(E)ポリアミド樹脂0~99.8重量%および(F)芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体および/またはその水素添加物0.1~50重量%よりなるシートおよびフィルム。

【請求項6】 請求項1に記載の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂0.1~99.9重量%、(A)ポリフェニレンエーテル0~99.8重量%、(D)ポリスチレン系樹脂0~99.8重量%、(E)ポリアミド樹脂0~99.8重量%、(F)芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体および/またはその水素添加物0~50重量%および一般式(式1)で表される

(G)リン酸エステル化合物0.1~30重量%よりなるシートおよびフィルム。

【化1】

【発明の属する技術分野】本発明は電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野、食品・包装分野のプラスチック材料として利用できる官能化ポリフェニレンエーテル樹脂のシートまたはフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンエーテル樹脂は加工性・生産性に優れ、溶融射出成形法や溶融押出成形法などの成形方法により所望の形状の製品・部品を効率よく生産できるため、電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野、食品・包装分野の製品・部品用の材料として幅広く用いられている。昨今、特に電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業分野では製品・部品が多様化して、樹脂材料に対する要求が幅広くなっている。

【0003】これらの要求において、特にシートまたはフィルム形状に成形され用いられる場合、自動車用外板

50 部品では表面外観や塗装密着性が、また電気・電子分野

では銅板等との接着性などの要求が高まっている。通常のポリフェニレンエーテル樹脂は、耐熱性が高く、且つ機械特性に優れているが、金属や塗料等との密着性、接着性は充分なものではなく、その改良手段として変性された官能化ポリフェニレンエーテル樹脂が一般的に使われている。

【0004】ポリフェニレンエーテルを変性し、官能化ポリフェニレンエーテル樹脂を得る手段として、特公平3-52486号公報、特開昭62-132924号公報、特表昭63-500803号公報、特開昭63-54425号公報には、ポリフェニレンエーテルをラジカル発生剤の存在下、またはラジカル発生剤が非存在下で、無水マレイン酸、あるいは他の反応可能な変性用化合物と混合し、熔融混練などの熔融状態で変性し、官能化ポリフェニレンエーテル樹脂を得る方法が提案されている。しかし、これらの方法では、ポリフェニレンエーテルを熔融混練できる温度が非常に高温であることと、ポリフェニレンエーテルの熔融粘度が非常に高いことから、反応温度が非常に高くなるために種々の問題が発生している。

【0005】即ち、従来の熔融混練法で得た官能化ポリフェニレンエーテル樹脂は加工温度が分解温度に近いために、熱劣化により変色や、時として異物を生じ表面外観の問題を生ずる。熱劣化による変色や異物生成の問題を解決するために、熱安定剤、酸化防止剤などの添加剤をポリフェニレンエーテルに添加して熔融押出する方法が提案されているが、熔融混練の温度が高いために変色や異物数は十分に改善しない。

【0006】さらに、変色や異物数を改良する技術としてミネラルオイル等の可塑剤をポリフェニレンエーテルに添加して熔融押出の加工温度を下げる方法も古くから行われているが、この方法の官能化ポリフェニレンエーテル樹脂を用いて得られる成形体では、変色や異物数が低減されるが、耐熱性及び機械物性が低下する。従って、従来技術で得られる官能化ポリフェニレンエーテル樹脂は、表面外観と耐熱性・機械物性のバランスが不十分なため、産業界の要求に十分応えるものではなかった。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、官能化ポリフェニレンエーテル樹脂を用いて得られるシートおよびフィルムに関して、塗装密着性等の充分な官能性を有し、かつ変色と異物数を低減することにより表面外観を向上させ、さらに耐熱性・機械物性のバランスが良く、産業界の要求に十分応える官能化ポリフェニレンエーテル樹脂のシートおよびフィルムを提供することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するため研究を重ねた結果、充分な官能性をもち、

表面外観に優れ、かつ耐熱性・機械物性に優れる官能化ポリフェニレンエーテル樹脂のシートおよびフィルムを完成した。

【0009】すなわち本発明は、

1. (A) ポリフェニレンエーテル100重量部と、  
(B) 共役非芳香族ジエン化合物、1個のジェノフィル基を有するジェノフィル化合物、又は、これらのジエン又はジェノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤0.01~10.0重量部とを添加した混合物を室温以上で且つ(A)ポリフェニレンエーテルの融点以下の反応温度で反応し、得られる(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂よりなるシートおよびフィルム、

【0010】2. 上記1に記載の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂0.1~99.9重量%および  
(A)ポリフェニレンエーテル0.1~99.9重量%よりなるシートおよびフィルム、

3. 1に記載の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂0.1~99.9重量%、(A)ポリフェニレンエーテル0~99.8重量%および(D)ポリスチレン系樹脂0.1~99.9重量%よりなるシートおよびフィルム、

【0011】4. 1に記載の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂0.1~99.9重量%、(A)ポリフェニレンエーテル0~99.8重量%、(D)ポリスチレン系樹脂0~99.8重量%および(E)ポリアミド樹脂0.1~99.9重量%よりなるシートおよびフィルム、

【0012】5. 1に記載の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂0.1~99.9重量%、(A)ポリフェニレンエーテル0~99.8重量%、(D)ポリスチレン系樹脂0~99.8重量%、(E)ポリアミド樹脂0~99.8重量%および(F)芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体および/またはその水素添加物0.1~50重量%よりなるシートおよびフィルム、

【0013】6. 1に記載の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂0.1~99.9重量%、(A)ポリフェニレンエーテル0~99.8重量%、(D)ポリスチレン系樹脂0~99.8重量%、(E)ポリアミド樹脂0~99.8重量%、(F)芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体および/またはその水素添加物0~50重量%および一般式(式1)で表される(G)リン酸エステル化合物0.1~30重量%よりなるシートおよびフィルム、

【0014】7. (A)ポリフェニレンエーテルが、溶液より沈殿して得られるパウダー状のもので、融点が240℃~260℃のポリフェニレンエーテルであることを特徴とする上記1~6のいずれかに記載のシートおよびフィルム、

8. 厚み0.1~0.5mmのフィルムに成形し、異

物数を測定した際に、当該フィルム0.25平方メートル中の異物数が20個以下であることを特徴とする、上記1～7のいずれかに記載のシートおよびフィルム、である。

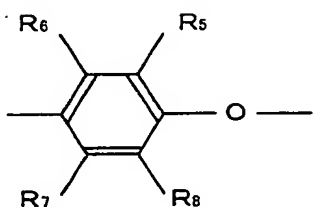
## 【0015】

【発明の実施の形態】本発明について、以下具体的に説明する。本発明の(A)ポリフェニレンエーテルは(式2)の繰り返し単位構造からなり、還元粘度(0.5g/dl, クロロホルム溶液, 30℃で測定)が0.15～1.0dl/gの範囲、より好ましくは0.20～0.70dl/gの範囲にある重合体または共重合体である。

## 【0016】

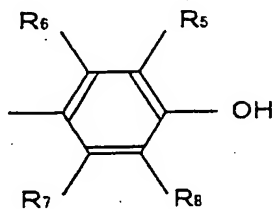
## 【化2】

(式2)



(R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、アミノアルキル、炭化水素オキシを表わす。R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>はそれぞれ独立して、水素、第一級または第二級の低級アルキル、フェニル

(式3)



〔式中、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は、それぞれ前記(式2)におけるR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>と同様に定義される。〕

【0020】本発明のポリフェニレンエーテルの末端構

＊ルを表わす。)

【0017】このポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、さらに2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、最も好ましいのはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である。

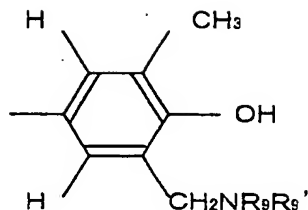
【0018】本発明で使用するポリフェニレンエーテルの製造方法の例として、米国特許第3306874号明細書記載の第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、2,6-キシレノールを酸化重合する方法がある。米国特許第3306875号、同第3257357号および同第3257358号の明細書、特公昭52-17880号および特開昭50-51197号および同63-152628号の各公報等に記載された方法もポリフェニレンエーテルの製造方法として好ましい。

【0019】本発明のポリフェニレンエーテルの末端構造は、下記(式3')の構造であることが好ましい。

## 【化3】

造は、下記(式3')の構造を有することが更に好ましい。

## 【化4】



〔式中、 $R_9$ 、 $R_9'$  は水素またはアルキル基を表わす。〕

【0021】本発明の(A)ポリフェニレンエーテルは、融点を持つ結晶性ポリフェニレンエーテルを用いる。結晶性ポリフェニレンエーテルとその融点の関係を示した文献としては、例えば、Journal of Polymer Science, Part A-2 (6) 1141-1148頁(1968年)、European Polymer Journal (9) 293-300頁(1973年)、Polymer (19) 81-84頁(1978年)などがある。

【0022】本発明では、(A)ポリフェニレンエーテルの融点は、ポリフェニレンエーテルに対する示差熱走査型熱量計(DSC)の測定において、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温するとき得られる温度-熱流量グラフで観測されるピークのピークトップ温度で定義され、ピークトップ温度が複数ある場合にはその内の最高の温度で定義される。本発明の(A)ポリフェニレンエーテルは、溶液より沈殿して得られるパウダー状のもので、融点が $240^{\circ}\text{C}$ ~ $260^{\circ}\text{C}$ のポリフェニレンエーテルであることが好ましい。又、このパウダーはDSC測定におけるピークから得られる融解熱( $\Delta H$ )が $2\text{ J/g}$ 以上であることが好ましい。

【0023】本発明のポリフェニレンエーテルには、重合溶媒に起因する有機溶剤が5重量%以下の量で残存していても構わない。これら重合溶媒に起因する有機溶剤は重合後の乾燥工程で完全に除去する事は困難であり、通常数百ppmから数%の範囲で残存しているものである。本発明の(B)変性剤は、共役非芳香族ジエン化合物、1個のジエノフィル基を有するジエノフィル化合物、又はこれらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤である。

【0024】これらの変性剤のうち、二重結合及び、少なくとも1個のカルボキシル基、酸化アシル基、イミノ基、イミド基、水酸基、グリシジル基の内少なくとも1種を分子構造内に持つ化合物であることが好ましい。中でも、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートであることが極めて好まし

い。本発明の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂は、(A)ポリフェニレンエーテルと(B)変性剤を特定の製造方法により反応させて得られる。

【0025】本発明の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂は、(A)ポリフェニレンエーテルを官能化するにあたって、原料として、融点を持つ結晶性の(A)ポリフェニレンエーテルを用い、(A)ポリフェニレンエーテルの融点以下の反応温度で、即ち(A)ポリフェニレンエーテルが固体の状態、(B)変性剤と反応することにより得られる。本発明の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂の製造において、(A)ポリフェニレンエーテルと(B)変性剤よりなる混合物を反応させる温度は室温~ $240^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましく、又、 $100^{\circ}\text{C}$ ~ $220^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが極めて好ましい。本発明において室温とは $27^{\circ}\text{C}$ である。

【0026】(A)ポリフェニレンエーテルと(B)変性剤よりなる混合物を反応させる温度が室温未満の場合、(A)ポリフェニレンエーテルと(B)変性剤は充分反応せず、 $240^{\circ}\text{C}$ を越えると(A)ポリフェニレンエーテルの熔融を伴ない好ましくない。本発明の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂の製造法においては、(A)ポリフェニレンエーテル100重量部に対して、(B)変性剤を0.01~10.0重量部、好ましくは0.1~5.0重量部、さらに好ましくは0.5~3.0重量部混合して反応する。(B)変性剤が0.01重量部未満の場合、官能基の量が不十分であり、10.0重量部を越える場合、反応槽や配管などへポリマーの付着が発生し好ましくない。

【0027】(A)ポリフェニレンエーテルと(B)変性剤の混合方法は、1)ドライブレンド、2)(B)変性剤を液化させての含浸混合、3)(B)変性剤をアセトン等の有機溶媒に溶解させての含浸混合、または反応槽へ各々投入し、反応槽で混合する方法が好ましい。

(B)変性剤を有機溶媒に溶解させて(A)ポリフェニレンエーテルに含浸混合させる場合には、(A)ポリフェニレンエーテル100重量部に対して10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下の有機溶媒を用いることが出来る。好ましい有機溶媒としてはメチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、ジメチルケトン、

メチルエチルケトン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられ、中でもメチルアルコール、アセトンがより好ましい。しかしながら、上記に限定されるものではなく本発明の目的を損なわない方法で有れば如何なる混合方法でも構わない。

【0028】本発明において、反応圧力は0~2MPaの範囲であることが好ましく、さらに0~1MPaの範囲であることが極めて好ましい。本発明の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法において、反応装置としてヘンシェルミキサ、バドルドライヤ、表面改質装置を用い製造することが好ましい。しかし、本発明の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法は上記に限定されるものではない。

【0029】本発明の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂は、従来の熔融混練法による製造方法とは異なり、固体の状態で反応し、かつ熔融混練時のせん断発熱が発生しないため、熱劣化による、変色、異物の発生がないため優れた表面外観を持つものである。更に、本発明の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂は製造に際し、可塑剤を使用しないため、ポリフェニレンエーテルの本来の耐熱性・機械物性を保つ。

【0030】従って、本発明の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂は特定の製造方法により得られるため、十分な官能性を有し、優れた表面外観を持ち、かつ耐熱性・機械物性に優れるものであり、この(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂から得られるシートまたはフィルムは、塗装密着性、金属との接着性が十分であり、かつ表面外観と耐熱性・機械物性が良好であるため、産業界の要求に十分応える各種工業分野へ提供することが可能である。

【0031】本発明の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂は、官能化ポリフェニレンエーテル樹脂のシートおよびフィルム中、0.1~100重量%であることが好ましく、より好ましくは0.5~100重量%である。(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂が0.1重量%未満であるとシートおよびフィルムとして用いる際の塗装密着性、金属との接着性などの官能性が不十分となり好ましくない。本発明の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂は、ラジカル開始剤のような反応助剤を添加して製造することが可能である。

【0032】本発明の(A)ポリフェニレンエーテル樹脂または(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂には、目的に応じ所望の添加剤を添加しても良い。使用する添加剤の例としては、熱安定剤、酸化防止剤、UV吸収剤、界面活性剤、滑剤、充填剤、ポリマー添加剤、ジアルキルパーオキシサイド、ジアシルパーオキシサイド、パーオキシカーボネート、ヒドロパーオキシサイド、パーオキシケタール等が挙げられる。

【0033】本発明の(D)ポリスチレン系樹脂とは、スチレン系化合物、スチレン系化合物と共重合可能な化

合物をゴム質重合体存在下または非存在下に重合して得られる重合体である。スチレン系化合物の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-アミンスチレン、エチルスチレン等が挙げられ、これらの混合物であっても構わない。また、スチレン系化合物と共重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物類、無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられ、スチレン系化合物とともに併用しても構わない。

【0034】また、ゴム質重合体としては共役ジエン系ゴム、あるいは共役ジエンと芳香族ビニル化合物のコポリマーまたはその水素添加物、あるいはエチレン-プロピレン共重合体系ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム等が挙げられ、これらの混合物でも良い。さらに、共役ジエン系ゴムとしては、例えば、無機支持体に吸着したクロム化合物、又は有機金属化合物(例えばトリアルキルアルミニウム)と遷移金属化合物(例えばハロゲンニド、特に塩化チタン、ヨウ化チタンまたはリチウムハロゲンニド)との反応生成物を含む触媒を用い、不活性炭化水素溶液中でブタジエンを立体規則性重合によって製造される、1,4-シス結合を少なくとも50重量%以上、1,2-ビニル結合を10重量%以下としたものを用いても構わない。また、共役ジエン系ゴムを水素添加して、不飽和結合を減少させた部分水素添加共役ジエン系ゴムを用いても構わない。

【0035】また、さらにゴムに封入されたポリスチレンの粒子がポリスチレン樹脂のマトリックス中に分散されたコア-シェル型の耐衝撃ポリスチレン樹脂も本発明に好適に使用する事ができる。もちろんこれら共役ジエン系ゴムは2種以上の混合物であっても良い。本発明の(D)ポリスチレン系樹脂の製造方法は限定されるものではなく、当業者に良く知られている塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれを用いても良い。

【0036】本発明の(E)ポリアミド樹脂とは、ポリマー主鎖にアミド結合{-NH-C(=O)-}を有するものである。一般にポリアミド樹脂は、ラクタム類の開環重合、ジアミンとジカルボン酸の重縮合、アミノカルボン酸の重縮合などによって得られるがこれらに限定されるものではない。

【0037】上記ジアミンとしては大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジアミンが挙げられ、具体例としてはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルナノメチレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビ

スアミノメチルシクロヘキサン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミンが挙げられる。

【0038】ジカルボン酸としては、大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジカルボン酸が挙げられ、具体例としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1,1,3-トリデカン二酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などが挙げられる。ラクタム類としては、具体的にはε-10 カプロラクタム、エナントラクタム、ω-ラウロラクタムなどが挙げられる。

【0039】また、アミノカルボン酸としては、具体的にはε-アミノカブロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノナノン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、13-アミノトリデカン酸などが挙げられる。本発明においては、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、ω-アミノカルボン酸は、単独あるいは二種以上の混合物にして20 重合合を行って得られる共重合ポリアミド類はいずれも使用することができる。

【0040】また、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、ω-アミノカルボン酸を重合反応機内で低分子量のオリゴマーの段階まで重合し、押出機等で高分子量化したものも好適に使用することができる。

【0041】特に本発明で有用に用いることのできるポリアミド樹脂としては、ポリアミド6、ポリアミド6、6、ポリアミド4,6、ポリアミド11,ポリアミド12、ポリアミド6,10、ポリアミド6,12、ポリアミド6/6,6、ポリアミド6/6,12、ポリアミド6/MXD (*m*-キシリレンジアミン)、ポリアミド6,T、ポリアミド6,I、ポリアミド6/6,T、ポリアミド6/6,I、ポリアミド6,6/6,T、ポリアミド6,6/6,I、ポリアミド6/6,T/6,I、ポリアミド6/12/6,T、ポリアミド6,6/12/6,T、ポリアミド6/12/6,I、ポリアミド6,6/12/6,Iなどが挙げられ、複数のポリアミドを押出機等で共重合化したポリアミド類も使用することができる。

【0042】本発明の(E)ポリアミド樹脂の好ましい40 数平均分子量は5,000~100,000であり、より好ましくは10,000~30,000である。本発明におけるポリアミド樹脂は、分子量の異なる複数のポリアミド樹脂の混合物であっても良い。例えば数平均分子量10,000以下の低分子量ポリアミドと、30,000以上の高分子量ポリアミドの混合物、数平均分子量10,000以下の低分子量ポリアミドと、15,000程度の一般的なポリアミドの混合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0043】(E)ポリアミド樹脂の末端基は、官能化50

ポリフェニレンエーテル樹脂との反応に関与する。ポリアミド樹脂は末端基として通常アミノ基、カルボキシル基を有しているが、一般的にカルボキシル基濃度がアミノ基濃度を上回ると、耐衝撃性が低下し、流動性が向上する。逆にアミノ基濃度がカルボキシル基濃度を上回ると耐衝撃性が向上し、流動性が低下する。これらの好ましい比はアミノ基/カルボキシル基比で、9/1~1/9である。より好ましくは8/2~1/9、更に好ましくは6/4~1/9である。また、末端のアミノ基の濃度としては少なくとも10ミリ当量/kgであることが好ましい。更に好ましくは30ミリ当量/kg以上である。

【0044】これらポリアミド樹脂の末端基の調整方法は、当業者によく知られている公知の方法を用いればよい。例えばポリアミド樹脂の重合時にジアミン類やジカルボン酸類の添加、モノカルボン酸の添加などが挙げられる。また、ポリアミド樹脂の耐熱安定性を向上させる目的で、当業者によく知られている金属系安定剤を使用することもできる。金属系安定剤の具体例としては、CuI、CuCl<sub>2</sub>、酢酸銅、ヨウ化カリウム、ステアリ20 ン酸セリウム等が挙げられ、これらは併用しても構わない。金属系安定剤の好ましい配合量はポリアミド樹脂の100重量部に対して、0.001~1重量部である。

【0045】本発明における(F)芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体および、またはその水素添加物の中の、芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体とは、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体である。共役ジエン化合物の具体例としては1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンが挙げられ、これらは2種類以上併用しても良い。これらの中でも1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエンが好ましく、さらには1,3-ブタジエンが特に好ましい。

【0046】芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、*α*-メチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、プロモスチレン、及びクロロスチレンがあり、またこれら2種以上の併用も可能である。これらの中でスチレン、*α*-メチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルトルエンが好ましく、スチレンが中でも好ましい。

【0047】またこれらの不飽和化合物を共重合して得られる共役ジエン化合物-芳香族ビニル化合物共重合体は共役ジエン化合物/芳香族ビニル化合物=5~95/95~5重量%の範囲で得られるものであり、好ましくは共役ジエン化合物/芳香族ビニル化合物=60~95/40~5重量%、更に好ましくは40~95/60~5重量%の範囲が好ましい。

【0048】芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共







プロパン〔通称ビスフェノールA〕、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのビスフェノール類が挙げられ、その中でもビスフェノールAが好ましい。

【0057】単官能フェノールとしては、無置換フェノール、モノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール、トリアルキルフェノールを単独又は2種以上の混合物として使用できる。特にフェノール、クレゾール、ジメチルフェノール(混合キシレノール)、2, 6-ジメチルフェノール、トリメチルフェノールが好ましい。

(G)リン酸エステル化合物は、上記の二官能フェノール類と単官能フェノール類をオキシ塩化リンと反応させることにより得ることができる。

【0058】本発明で用いる(G)リン酸エステルは、発明の効果を損なわない範囲で一般的に用いられる他のリン酸エステル類、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジクレジルフェニルホスフェート、ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェート等のリン酸エステルやこれらを各種置換基で変性した化合物、各種の縮合タイプのリン酸エステル化合物などを含有していてもよい。もちろん、これら混合物を含有していても良い。

【0059】本発明の(G)リン酸エステル化合物は、揮発性が低く、熱安定性に優れる。例えばトリフェニルホスフェートに代表される低分子量のリン酸エステル化合物では、フィルムやシート成形時にリン酸エステル化合物が揮発し、フィルムやシートの表面を荒れさせ、表面外観が悪くなるといった問題が生じる。また、ポリリン酸エステル化合物の中であっても熱安定性の低いものは、ポリフェニレンエーテル系樹脂と反応してゲル化と呼ばれる一種の架橋反応を起こす事がある。フィルムやシートの良好な表面外観を得るために、本願のリン酸エステル化合物は極めて好ましい。

【0060】本発明のシートおよびフィルムを構成する樹脂成分中、(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂を0.1~100重量%含んでなることが好ましい。0.1重量%以下では充分な官能性が得られないことがあり好ましくない。(C)成分以外の(A), (D), (E), (F)および(G)の各成分は、その目的に応じて適量を用いる。(A)ポリフェニレンエーテルの適量は、(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂0.1~99.9重量%に対して、0.1~99.9重量%であり、(D)ポリスチレン系樹脂の適量は、(C)または(C)と(A)の混合物99.9~0.1重量%と、(D)ポリスチレン系樹脂0.1~99.9重量%である。

【0061】次に、(E)ポリアミド樹脂の適量は、(C)または(C)と(A), (D)から選ばれるいずれか1種以上の混合物0.1~99.9重量%と(E)ポリアミド樹脂0.1~99.9重量%であるが、より好ましくは、(C)または、(C)と(A), (D)から選ばれるいずれか1種以上の混合物10~75重量%と(E)ポリアミド樹脂25~90重量%である。

【0062】次に、(F)成分の芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体および、またはその水素添加物の適量は、(C)または、(C)と(A), (D), (E), (G)から選ばれるいずれか1種以上の混合物0.1~99.9重量%と、(F)成分の芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体および、またはその水素添加物0.1~50重量%であり、好ましくは0.5~20重量%、より好ましくは1~10重量%である。

【0063】さらに、(G)リン酸エステルの適量は、(C)または、(C)と(A), (D), (E), (F)から選ばれるいずれか1種以上の混合物0.1~99.9重量%と、(G)リン酸エステル0.1~30重量%であり、好ましくは0.5~20重量部、より好ましくは1~15重量部である。本発明のシートおよびフィルムの望ましい厚みは、0.01~10mmである。好ましくは0.1~5mmであり、さらに好ましくは0.1~3mmである。

【0064】本発明の、シートおよびフィルムの各成分の混合方法は、各成分をドライブレンドし、フィルム押出機やシート押出機に直接添加する方法、単軸または2軸押出機であらかじめ熔融混練する方法が考えられる、さらには(C), (A), (D)成分のみをあらかじめ熔融混練しておき、その他の成分をフィルム押出機やシート押出機で混練する際に添加する方法などが考えられるが、本発明の目的を損なわない範囲で有れば如何なる方法であっても構わない。

【0065】本発明のシートおよびフィルムには、その特徴を損なわない範囲であれば、上記成分以外に他の熱可塑性樹脂を配合または、他の熱可塑性樹脂からなるフィルムやシートを積層しても構わない。その熱可塑性樹脂としての例としては、例えば、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート等の様な汎用プラスチック、ポリアセタール、ポリアミド(ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド12、ポリアミド11、ポリアミド4, 6等)、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル系樹脂等のようなエンジニアリングプラスチック、

【0066】ポリイミド、ポリアリレート、ポリエーテ

ルイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォンのようなスーパーエンジニアリングプラスチック等、その他の樹脂（フッ素系樹脂、シリコン系樹脂等）が挙げられ、これら2種以上の混合物であっても構わない。また、これら2種以上の樹脂を用いての多層積層でも構わない。

【0067】さらには、本発明のシートおよびフィルムは、その特徴を損なわない範囲であれば、上記の成分の他に、公知の無機及び有機の充填材や補強材（ガラス繊維、カーボン繊維、カーボン、ケイソウ土、ウイスカー、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫化亜鉛、酸化亜鉛、ウォラストナイトなど）を添加することもできる。これら充填材や補強材は粒状であっても繊維状であっても構わない。また、各種オイル（ミネラルオイル、シリコンオイルなど）、他の難燃剤（他のリン酸エステル類、臭素化ポリスチレン等のハロゲン系難燃剤など）、難燃助剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、各種着色剤、香料、滑剤、離型剤、造核剤等の添加物を添加して用いることもできる。もちろん、これらの混合物も有用である。

【0068】本発明のシートおよびフィルムは、自動車や列車の天井材・壁材・床材、家電製品やOA機器の外板、土木材（一般建築物・工場等の天井材・壁材・床材）、ディスプレイ材等の各種用途に使用できる。また、他のフィルムやシート・発泡シート等と積層して使用することもできる。フィルムの積層の具体例としては、断熱性・吸音性を確保するために自動車や列車の天井・壁、自動車のリアシェルフ等の内装材に使用される発泡材料の剛性・強度・寸法安定性の向上の為に、発泡体の片面もしくは両面に積層された材料が挙げられる。

【0069】また本発明のシートおよびフィルムは、他のフィルムや板状成形品・発泡シート等へ積層して用いる事もできる。他のフィルムや板状成形品・発泡シート等への積層は、両者を接着剤で積層する方法、熱接着する方法等が挙げられるが熱接着する方法が好ましく、中でも熱ロールにより接着する方法、フィルムやシート押出直後にインラインで積層する方法、多層押出金型を用いる共押出積層法等を特に好適に用いることができる。

【0070】以下、実施例により、本発明の実施の形態を具体的に説明する。但し本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例では次の

(A) ポリフェニレンエーテルを用いた。

A-1: 2, 6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た還元粘度0.54のポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)であり、DSCにより求めた融点は250℃であった。

【0071】実施例では次の(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂を用いた。

C-1: A-1のポリフェニレンエーテル100重量部と(B)変性剤(無水マレイン酸)2重量部をジャケット冷却可能な三井鉱山(株)社製FM500型ヘンシェルミキサにいれ、攪拌羽根を高速回転し、剪断発熱により内容物を190℃まで50分かけて加熱した。ジャケット温度が190℃に到達した後、冷水をジャケットに流し冷却した。ヘンシェルミキサより排出し、官能化ポリフェニレンエーテル樹脂を得た。

【0072】無水マレイン酸の付加率を測定するため、アセトンにより未反応の無水マレイン酸を洗浄除去し、280℃に設定したプレス成形機によりフィルム得て、赤外分光測定を行った。赤外分光測定の結果、1790  $\text{cm}^{-1}$ に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測され、2735  $\text{cm}^{-1}$ のポリフェニレンエーテル由来のピークと対比して作成した検量線により無水マレイン酸を定量すると無水マレイン酸の付加量は1.54重量%であった。

【0073】さらに、官能化ポリフェニレンエーテル樹脂を5wt%クロロホルム溶液としてガスクロマトグラフを用い、未反応の無水マレイン酸を定量すると、官能化ポリフェニレンエーテル樹脂中0.22wt%であった。比較例では(C)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂の代わりに以下の、従来技術により得た官能化ポリフェニレンエーテル樹脂を用いた。

C'-1: A-1ポリフェニレンエーテル100重量部と(B)変性剤(無水マレイン酸)2重量部をドライブレンドし340℃に設定した同方向回転二軸押出機[ZSK-25: ウェルナー&ファウドラー社製]に供給し熔融混練し、ダイス小孔より出てきたストランドを水槽に通して冷却後、切断しベレットとして得た。

【0074】無水マレイン酸の付加率を測定するため、ベレットを10wt%クロロホルム溶液とした後、アセトンにより沈殿させ、濾過した。さらにアセトンにより未反応の無水マレイン酸を洗浄除去し、乾燥後、280℃に設定したプレス成形機によりフィルム得て、赤外分光測定を行った。赤外分光測定の結果、1790  $\text{cm}^{-1}$ に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測され、2735  $\text{cm}^{-1}$ のポリフェニレンエーテル由来のピークと対比して作成した検量線により無水マレイン酸を定量すると無水マレイン酸の付加量は1.63重量%であった。

【0075】さらに、ベレットを5wt%クロロホルム溶液としてガスクロマトグラフを用い、未反応の無水マレイン酸を定量すると、官能化ポリフェニレンエーテル樹脂中0.18wt%であった。実施例及び比較例では次の(D)ポリスチレン系樹脂、2種類を用いた。

D-1: ポリスチレン685 [エーアンドエムスチレン(株)製]

D-2: シス1, 4結合が98%のポリブタジエンを95%含有し、ゴム粒径が1.5  $\mu\text{m}$ 、フリーのポリスチレ

ンのトルエン中30℃にて測定した還元粘度が0.82 dl/gであるゴム変性耐衝撃性ポリスチレン樹脂。

【0076】実施例及び比較例では次の(E)ポリアミド樹脂を用いた。

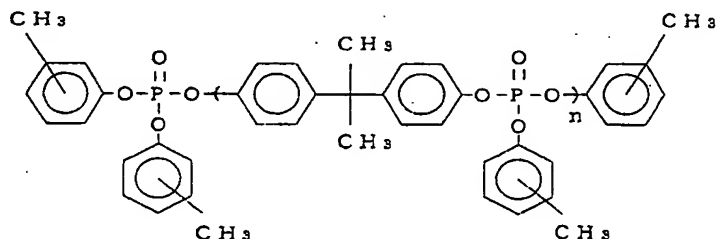
E-1: ポリアミド6, 6[レオナ1300S 旭化成工業(株)製]

実施例及び比較例では、(F)水素添加された芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体、水素添加された芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の変性物として、以下のものを用いた。

F-1: 以下の方法により得た、ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体。

【0077】窒素置換した100リットルの攪拌機・ジャケット付きオートクレーブにシクロヘキサン66.2リットル、スチレン1.62kgを仕込み攪拌しながら70℃に昇温した。更に、sec-ブチリチウム10.68gと、ビニル化剤としてテトラヒドロフランを添加し、70℃で60分間重合した。その後ブタジエン6.05kgをオートクレーブに供給し70℃で60分\*20

(式4)



【0080】

【実施例1~8】各成分を表1中の割合でドライブレンドし、300℃に設定した同方向回転二軸押出機[ZSK-25: ウェルナー&ファウドラー社製]に供給し熔融混練し、ダイス小孔より出てきたストランドを水槽に通して冷却後、切断しベレットとして得た。得られたベレットを30mmφ単軸フィルム押出機に供給し、幅50cmのフィルム状に押出した。フィルムの厚みを測定したところ約0.3mmであった。また、得られたベレットを30mmφ単軸シート押出機に供給し、幅30cmのシート状に押出した。シートの厚みを測定したところ約5mmであった。

【0081】表面外観は、押出した幅50cmのフィルムを、長さ50cmで切り取り、目視検査により黒色の異物数を求めた。異物数5個以下を○、6~20個以下を○、21~50個を△、51個以上を×とした4段階で評価した。官能性の評価は、押出した幅30cmのシートを、長さ30cmで切り取り、市販のウレタン系塗料で塗装後、中央部分に2×2mm×100個の基盤

\*間重合した。所定時間ブタジエンを重合した後、更にスチレン1.62kgをオートクレーブに供給して70℃で60分間重合を続け全体としてポリスチレン-ブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量35重量%、ポリスチレンブロックセグメントの数平均分子量28,000、ポリマー全体の分子量分布1.03、ブタジエンセグメントの1, 2結合が36%のブロック共重合体を得た。ここで得たポリスチレン-ブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体を、更に特公昭63-5401号公報の実施例1~12と同様にして水素添加反応を実施し、ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、水素添加率99.9%の水素添加ブロック共重合体を得た。

【0078】実施例及び比較例では、(G)リン酸エステル化合物として以下のものを用いた。

G-1: ビスフェノールA-ポリクレジルホスフェート: 化学式(式4) (n=1~3の混合物)。

【0079】

【化6】

目をカッターナイフで付けた。基盤目にセロハンテープを貼り十分に接着させたのち、セロハンテープを引き剥がし、それにより剥離した基盤目の数によりランク付けし塗装密着性を評価した。剥離数0個を○、1~10を○、11~20を△、21~100を×とした。評価の結果、異物数が低減され、かつ塗装密着性に優れるものであった。

【0082】

【比較例1~8】実施例中のC-1成分に代えて、A-1成分を用い、表2中の割合でドライブレンドし、300℃に設定した同方向回転二軸押出機[ZSK-25: ウェルナー&ファウドラー社製]に供給し熔融混練し、ダイス小孔より出てきたストランドを水槽に通して冷却後、切断しベレットとして得た。得られたベレットを30mmφ単軸フィルム押出機に供給し、幅50cmのフィルム状に押出した。フィルムの厚みを測定したところ約0.3mmであった。

【0083】また、得られたベレットを30mmφ単軸シート押出機に供給し、幅30cmのシート状に押出し

た。シートの厚みを測定したところ約 5 mm であった。表面外観と官能性の評価は、実施例と同様に評価した。評価の結果、実施例に比べ異物数が多く、塗装密着性に酷く劣るものであった。また、比較例 5 では、成型したシートに剥離が見られた。

## 【0084】

【比較例 9～16】実施例中の C-1 成分に代えて、C'-1 成分を用い、表 3 中の割合でドライブレンドし、300℃に設定した同方向回転二軸押出機〔ZSK-25：ウェルナー&ファウダー社製〕に供給し熔融混練し、ダイス小孔より出てきたストランドを水槽に通して冷却後、切断しペレットとして得た。得られたペレ\*

\*ットを 30 mm φ 単軸フィルム押出機に供給し、幅 50 cm のフィルム状に押出した。フィルムの厚みを測定したところ約 0.3 mm であった。

【0085】また、得られたペレットを 30 mm φ 単軸シート押出機に供給し、幅 30 cm のシート状に押出した。シートの厚みを測定したところ約 5 mm であった。表面外観と官能性の評価は、実施例と同様に評価した。評価の結果、実施例に比べ異物数が著しく多いものであった。

## 【0086】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
混合組成	重量部									
A-1					48					
C-1		100	50	50	2	20	40	50	50	50
D-1			50		50	80	10	50	50	50
D-2				50						
E-1							40			
F-1							10	10		10
G-1									10	10
異物数	◎、○、△、×	○	○	○	○	◎	○	○	◎	◎
塗装密着性	◎、○、△、×	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○

## 【0087】

※ ※ 【表 2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
混合組成	重量部								
A-1		100	50	50	20	40	50	50	50
D-1			50		80	10	50	50	50
D-2				50					
E-1						40			
F-1						10	10		10
G-1								10	10
異物数	◎、○、△、×	△	△	△	○	△	○	△	△
塗装密着性	◎、○、△、×	×	×	×	×	△	×	×	×

## 【0088】

★ ★ 【表 3】

		比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
混合組成	重量部								
C'-1		100	50	50	20	40	50	50	50
D-1			50		80	10	50	50	50
D-2				50					
E-1						40			
F-1						10	10		10
G-1								10	10
異物数	◎、○、△、×	×	×	×	△	×	×	×	×
塗装密着性	◎、○、△、×	◎	◎	○	○	◎	○	○	○

## 【0089】

【発明の効果】本発明により得られる、官能化ポリフェニレンエーテル樹脂を用いて得られるシートおよびフィルムは、塗装密着性等の十分な官能性を有し、かつ変色

と異物数を低減することにより表面外観を向上させ、さらに耐熱性・機械物性のバランスが良く、産業界の要求に十分応えるシートおよびフィルムを提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

FI

ターム(参考)

C O 8 L 53/02

C O 8 L 53/02

71/00

71/00

Z

77/00

77/00

Y

Fターム(参考) 4F071 AA12X AA22X AA23 AA51  
 AA54 AA55 AA75 AA78 AA84  
 AC15 AF58 AH04 AH07 AH12  
 BA01 BB06 BC01 BC10 BC12  
 4J002 BC01Y BC10Y BP01U CH06X  
 CH07W CL01Z CL03Z CL05Z  
 EW046 GG00 GM00 GN00  
 GQ00  
 4J005 AA26 BD00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**